

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-171550

(43)Date of publication of application : 29.06.1999

(51)Int.Cl. C01G 45/00  
 H01M 4/02  
 H01M 4/04  
 H01M 4/58  
 H01M 10/40

(21)Application number : 09-346648

(71)Applicant : NIPPON CHEM IND CO LTD

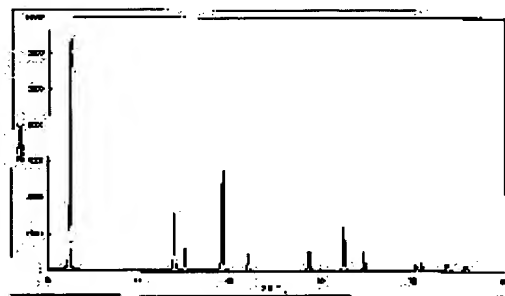
(22)Date of filing : 16.12.1997

(72)Inventor : KIKUCHI MASAHIRO

**(54) LITHIUM MANGANESE MULTIPLE OXIDE, ITS PRODUCTION AND LITHIUM SECONDARY BATTERY****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce lithium manganese multiple oxide excellent in discharge capacity and cycle characteristics and capable of giving high energy density when used as the positive electrode active material of a lithium secondary battery and useful as the positive electrode active material and to obtain a lithium secondary battery using the lithium manganese multiple oxide as the positive electrode active material.

**SOLUTION:** The lithium manganese multiple oxide is represented by the formula  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Me}_y\text{O}_{4-z}$  (where Me is a metallic element or a transition metallic element having an atomic number of  $\geq 11$  and other than Mn,  $0 < x < 2.0$ ,  $0 = y = 0.6$  and  $0 = z < 2.0$ ). In the multiple oxide, the lithium content of the 8a site by the Rietveld analysis method by X-ray diffraction is = 90%. The multiple oxide has =90% purity and preferably has a spinel structure.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-171550

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月29日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 1 G 45/00

C 0 1 G 45/00

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/02

C

4/04

4/04

A

4/58

4/58

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平9-346648

(22) 出願日

平成9年(1997)12月16日

(71) 出願人 000230593

日本化学工業株式会社

東京都江東区亀戸9丁目11番1号

(72) 発明者 菊池 政博

東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化

学工業株式会社研究開発本部内

(74) 代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

(54) 【発明の名称】 リチウムマンガン複合酸化物、その製造方法およびリチウム二次電池

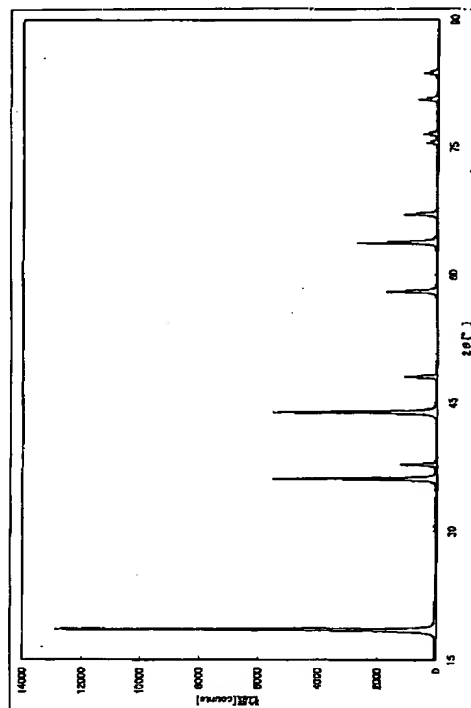
(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、リチウム二次電池の正極活物質とした場合、放電容量およびサイクル特性に優れる高エネルギー密度を与えることができるリチウム二次電池用正極活物質として有用なリチウムマンガン複合酸化物及びその製造方法並びに該リチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として用いたリチウム二次電池を提供することにある。

【解決手段】 本発明のリチウムマンガン複合酸化物は、下記の一般式 (1)

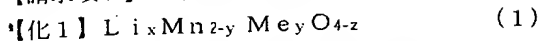
【化1】  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Me}_y\text{O}_{4-z}$  (1)

(式中、Meはマンガン以外の原子番号11以上の金属元素又は遷移金属元素を表し、xは $0 < x < 2.0$ の範囲内にあり、yは $0 \leq y \leq 0.6$ の範囲内にあり、zは $0 \leq z < 2.0$ の範囲内にある)で表されるリチウムマンガン複合酸化物において、X線回折によるリートベルト解析法による8aサイトに占めるリチウム含有率が90%以上で、かつ上記リチウムマンガン複合酸化物の純度が90%以上であることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

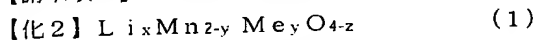
【請求項 1】 下記の一般式 (1)



(式中、Me はマンガン以外の原子番号 11 以上の金属元素又は遷移金属元素を表し、 $x$  は  $0 < x < 2.0$  の範囲内にあり、 $y$  は  $0 \leq y \leq 0.6$  の範囲内にあり、 $z$  は  $0 \leq z < 2.0$  の範囲内にある) で表されるリチウムマンガン複合酸化物において、X 線回折によるリートベルト解析法による 8 a サイトに占めるリチウム含有率が 90% 以上で、かつ上記リチウムマンガン複合酸化物の純度が 90% 以上であることを特徴とするリチウムマンガン複合酸化物。

【請求項 2】 リチウムマンガン複合酸化物は、スピネル構造である請求項 1 記載のリチウムマンガン複合酸化物。

【請求項 3】 下記の一般式 (1)



(式中、Me はマンガン以外の原子番号 11 以上の金属元素又は遷移金属元素を表し、 $x$  は  $0 < x < 2.0$  の範囲内にあり、 $y$  は  $0 \leq y < 0.6$  の範囲内にあり、 $z$  は  $0 \leq z < 2.0$  の範囲内にある) で表されるリチウムマンガン複合酸化物の製造方法において、Mn もしくは Me の原子比が各々  $2-y$  および  $y$  (式中、 $y$  は  $0 \leq y \leq 0.6$  の範囲内にある) にあるマンガン原料もしくはマンガンの原料とマンガンを除く原子番号 11 以上の金属元素又は遷移金属元素原料の酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩及び有機酸塩からなる群から選択された 1 種または 2 種以上より構成される出発原料に対して原子比で  $x$  (式中、 $x$  は  $0 < x < 2.0$  の範囲内にある) のリチウム原料を少なくとも 2 回以上に分けて添加して焼成することを特徴とするリチウムマンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項 4】 焼成を酸素雰囲気下で行なう請求項 3 記載のリチウムマンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1 又は 2 記載のリチウムマンガン複合酸化物を主成分として含有することを特徴とするリチウム二次電池正極活物質。

【請求項 6】 請求項 5 記載のリチウム二次電池正極活物質を用いたリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウムマンガン複合酸化物、特にリチウム二次電池用のエネルギー密度の優れた正極活物質として有用なリチウム複合酸化物、その製造方法およびそれを用いたリチウム二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、民生用電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進むに従い、小型電子機器の電源としてリチウム二次電池が実用化されはじめている。このリチウム二次電池については、1980年に水島等に

よりコバルト酸リチウムがリチウム二次電池の正極活物質として有用であるとの報告 [「マテリアル・リサーチブレイク」vol. 115、783~789頁 (1980年)] がなされて以来、リチウム系複合酸化物に関する研究開発が活発に進められており、これまでに正極活物質としてコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム及びマンガン酸リチウムなどが知られている。

【0003】 マンガン酸リチウムは、コバルト酸リチウムやニッケル酸リチウムなどと比べると原料が安価であることなどから製造コストの面から、今まで様々な開発が進んでいる。

【0004】 それらは、例えば、X 線回折で回折角  $2\theta = 36.5^\circ$  近傍に (110) 面のピークを有する二酸化マンガンと炭酸リチウムとを  $400 \sim 600^\circ\text{C}$  で焼成した  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を正極活物質とする (特開平 1-173574 号公報)、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  を活物質とする (特開平 1-209663 号公報)、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  ( $1.025 \leq x \leq 1.185$ ) を活物質とする (特開平 2-270268 号公報)、Cr 含有  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を正極活物質とする (特開平 2-60056 号公報)、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  (但し、M は IIIa 又は IIIb から選ばれた元素) の組成物を持つ複合酸化物を活物質とする (特開平 2-278661 号公報)、針状の  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (特開平 4-206354 号公報)、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) と  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の複合酸化物を活物質とする (特開平 6-111819 号公報)、硝酸リチウムと二酸化マンガンとを  $250 \sim 470^\circ\text{C}$ 、 $500 \sim 800^\circ\text{C}$  で二段焼成して得られる  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (特開平 7-245106 号公報) 等が挙げられるが、他にも多くの提案がされている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、この  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  などは、充放電を繰り返すと放電容量が著しく低下するためサイクル特性に問題があり、4.5V から 3.5V の作動領域で使用した場合、放電容量が、数 10 サイクルで初期の半分程度まで低下するといった問題が生じ、リチウムマンガン酸化物を正極活物質として使用する 4V 級のリチウム二次電池は、現在まで実現するのが困難な現状である。

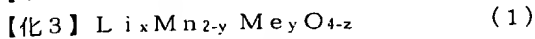
【0006】 従って、本発明の目的は、リチウム二次電池の正極活物質とした場合、放電容量およびサイクル特性に優れた高エネルギー密度を与えることができるリチウム二次電池用正極活物質として有用なリチウムマンガン複合酸化物及びその製造方法並びに該リチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として用いたリチウム二次電池を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の現状に着目して、鑑みたところ、リチウムマンガン複合酸化物の X 線回折によるリートベルト解析法による 8 a サイトに占めるリチウム含有率が 90% 以上で、かつ上記

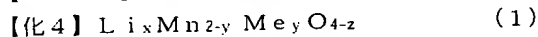
リチウムマンガン複合酸化物の純度が90%以上である上記リチウムマンガン複合酸化物をリチウム二次電池の正極活物質として使用した場合、放電容量およびサイクル特性などの電池特性と関係が強いことを知見し本発明を完成した。

【0008】即ち、本発明は、下記の一般式(1)



(式中、Meはマンガン以外の原子番号11以上の金属元素又は遷移金属元素を表し、 $x$ は $0 < x < 2.0$ の範囲内にあり、 $y$ は $0 \leq y \leq 0.6$ の範囲内にあり、 $z$ は $0 \leq z < 2.0$ の範囲内にある)で表されるリチウムマンガン複合酸化物において、X線回折によるリートベルト解析法による8aサイトに占めるリチウム含有率が90%以上で、かつ上記リチウムマンガン複合酸化物の純度が90%以上であることを特徴とするリチウムマンガン複合酸化物に係る。

【0009】また、本発明は、下記の一般式(1)



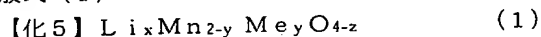
(式中、Meはマンガン以外の原子番号11以上の金属元素又は遷移金属元素を表し、 $x$ は $0 < x < 2.0$ の範囲内にあり、 $y$ は $0 \leq y \leq 0.6$ の範囲内にあり、 $z$ は $0 \leq z < 2.0$ の範囲内にある)で表されるリチウムマンガン複合酸化物の製造方法において、MnもしくはMeの原子比が各々 $2-y$ および $y$ (式中、 $y$ は $0 \leq y \leq 0.6$ の範囲内にある)にあるマンガン原料もしくはマンガンの原料とマンガンを除く原子番号11以上の金属元素又は遷移金属元素原料の酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩及び有機酸塩からなる群から選択された1種または2種以上より構成される出発原料に対して原子比で $x$ (式中、 $x$ は $0 < x < 2.0$ の範囲内にある)のリチウム原料を少なくとも2回以上に分けて添加して焼成することを特徴とするリチウムマンガン複合酸化物の製造方法に係る。

【0010】更に、本発明は、前記リチウムマンガン複合酸化物を主成分として含有することを特徴とするリチウム二次電池正極活物質に係る。

【0011】また、本発明は、前記リチウム二次電池正極活物質を用いたリチウム二次電池に係る。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に係るリチウムマンガン複合酸化物は、下記の一般式(1)



(式中、Meはマンガン以外の原子番号11以上の金属元素又は遷移金属元素を表し、 $x$ は $0 < x < 2.0$ の範囲内であり、 $y$ は $0 \leq y \leq 0.6$ の範囲内であり、 $z$ は $0 \leq z < 2.0$ の範囲内である)で表されるリチウムマンガン複合酸化物において、①X線回折によるリートベルト解析法による8aサイトに占めるリチウム含有率が90%以上で、かつ②リチウムマンガン複合酸化物の純

度が90%以上であることを構成上の特徴とする。

【0013】なお、X線回折によるリートベルト解析法とは、文献「粉末X線回折による材料分析」(108～122頁、1993年6月1日、株式会社講談社サイエンスフィク発行)などに記載されている方法であり、粉末X線回折の全パターンデータの格子定数や構造パラメーター等の関数を精密化し、解析を行なうものである。リートベルト解析法の手順は後述の表1の評価方法に示す通りである。

【0014】本発明に係るリチウム複合酸化物の一つの特徴は、上記の通り、①X線回折によるリートベルト解析法による8aサイトに占めるリチウム含有率が90%以上、好ましくは95～100%であり、リチウムマンガン複合酸化物中の結晶欠陥が殆どないものである。8aサイトに占めるリチウム含有率が90%未満では、リチウムマンガン複合酸化物の8aサイト面にリチウム以外の他の金属イオン例えばマンガニオンが混入してくるために、結晶構造に不規則配列を生じる傾向を示し、結晶欠陥が発生するようになるため好ましくない。

【0015】また、本発明に係るリチウムマンガン複合酸化物は、②該リチウムマンガン複合酸化物の純度が90%以上、好ましくは97～100%であることが望ましく、純度が90%未満では、未反応の原料が多くなるために好ましくない。

【0016】本発明に係るリチウムマンガン複合酸化物が、上記の様に、8aサイトに占めるリチウム含有率が90%未満の場合、および該リチウムマンガン複合酸化物の純度が90%未満の場合のいずれにおいても、上記の欠陥が生じるために、リチウムマンガン複合酸化物をリチウム二次電池の正極活物質に適用すると、放電容量およびサイクル特性が低くなるために好ましくない。

【0017】また、本発明に係るリチウムマンガン複合酸化物は、スピネル構造を有するものである。

【0018】本発明に係るリチウムマンガン複合酸化物は、上記の一般式(1)で示され、上記の特性を有する。したがって、本発明のリチウムマンガン複合酸化物は、上記の特性を有するマンガン酸リチウムである場合は勿論のこと、更に、マンガン酸リチウムの結晶構造中のマンガン(Mn)の一部をマンガン以外の原子番号11以上の金属元素又は遷移金属元素で置換した化合物、例えば、ナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、コバルト(Co)、鉄(Fe)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、イットリウム(Y)、モルブデン(Mo)などより選ばれる1種以上の元素で置換した置換体であってもよく、この置換体はリチウムイオンのインターカレーション、デインターカレーション反応をより円滑に、より高い電位範囲で行なうことができる。

【0019】次に、本発明のリチウムマンガン複合酸化物の製造方法について説明する。本発明に係るリチウム

マンガン複合酸化物の製造方法は、マンガン原料もしくはマンガン原料とマンガンを除く原子番号11以上の金属元素又は遷移金属元素原料（以下「金属又は遷移金属」という。）の原子比が各々 $2-y$ および $y$ （式中、 $y$ は $0 \leq y \leq 0.6$ の範囲内にある）にあるマンガンもしくはマンガンとマンガンを除く原子番号11以上の金属元素又は遷移金属元素の酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩及び有機酸塩からなる群から選択された1種または2種以上より構成される出発原料に対して原子比で $x$ （式中、 $x$ は $0 < x < 2.0$ の範囲内にある）のリチウム原料を少なくとも2回以上に分けて添加して焼成することとを特徴とする前記一般式（1）で表されるリチウムマンガン複合酸化物を製造する方法である。

【0020】出発原料として使用されるリチウム原料、マンガン原料並びに金属又は遷移金属原料は、工業的に入手できるものであれば何れのものでもよいが、例えばそれぞれの金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩および有機酸塩などが挙げられる。

【0021】また、本発明で使用する出発原料は、いずれにおいても製造履歴は問わないが、可及的に不純物含有量が少ないものを選定することが好ましい。

【0022】リチウム原料の添加割合は、反応系に使用するリチウム原料の全量を、例えば2回で分けて添加する場合は、初めに全量の $2/3$ を添加して焼成し、2回目に $1/3$ を添加して焼成する。また、初めに $1/2$ 、 $1/2$ と均等に添加する方法などである。また、3回に分けて行う場合は、全量の $4/7$ 、 $2/7$ 、 $1/7$ に分けて添加する方法か、または $1/3$ 、 $1/3$ 、 $1/3$ と均等に分ける方法などである。

【0023】本発明のリチウムマンガン複合酸化物の製造方法の一例を示すと、所定量のマンガン原料またはマンガン原料と金属又は遷移金属原料量に対して必要量のリチウム原料の $4/7$ 重量部を乾式で混合し、 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ で、 $5 \sim 24$ 時間焼成する。この時、混合を湿式で行う場合には、リチウム原料水溶液にマンガン原料またはマンガン原料と金属又は遷移金属原料を混合し、攪拌し、水分を除去して乾燥することができる。

【0024】焼成後、冷却し、再度混合し（?）、必要に応じて粉碎し、再度焼成する。この時、焼成温度は、前回の焼成温度より高温で行うのが良く、例えば $500 \sim 1100^\circ\text{C}$ 、 $5 \sim 24$ 時間焼成する。この操作パターンを1回として、2回焼成であれば、2回繰り返す、3回焼成であれば3回繰り返す。

【0025】また、他の焼成方法としては、始めに、所定量のマンガン原料またはマンガン原料と金属又は遷移金属原料量に対して必要量のリチウム原料の $4/7$ 重量部を乾式で混合し、 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ で、 $5 \sim 24$ 時間焼成する。この時、前記と同様に混合は乾式又は湿式の何れでも良い。焼成後、冷却し、リチウム原料の $2/7$ 重量部を添加して再度混合し、必要に応じて粉碎混合

する。次いで、 $500 \sim 1100^\circ\text{C}$ で、 $5 \sim 24$ 時間同様に焼成する。この時、焼成温度は、1回目の焼成温度より高温で行うことが好ましい。焼成終了後、通常の方法で冷却し、リチウム原料の残余即ち $1/7$ 重量部を添加し、再度混合し、必要に応じて粉碎混合する。次いで、再度 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 、 $5 \sim 24$ 時間程度焼成する。焼成後、冷却し、混合し、必要に応じて粉碎混合することにより、リチウムマンガン複合酸化物を得ることができる。

【0026】この方法において、2回焼成の場合は、上記方法で初めの1回と2回の焼成条件で行えば良いものである。

【0027】上記製造方法での焼成雰囲気は、大気中又は酸素雰囲気中であるが、好ましくは酸素雰囲気中である。

【0028】なお、上述のようにリチウムマンガン複合酸化物を製造する際に、リチウム原料を分割して添加することにより、リチウム原料を全量一度に添加して焼成する場合よりも得られるリチウムマンガン複合酸化物のサイクル特性が良くなる。

【0029】リチウム原料、マンガン原料およびマンガン以外の金属又は遷移金属原料の配合比は、リチウム(Li)、マンガン(Mn)およびマンガン以外の金属又は遷移金属(Me)の原子比が各々 $x$ (Li)、 $2-y$ (Mn)、 $y$ (Me)（但し、 $x$ は $0 < x < 2.0$ の範囲内にあり、 $y$ は $0 \leq y \leq 0.6$ の範囲内にある）を満足するように選択される。例えば、配合比は(Mn又はMn+Me)/Li比として2付近に設定する場合、原料の性状や焼成条件などにより前記配合比は2前後で多少の幅をもたせることは許容される。

【0030】上記反応の冷却は、通常は炉内で除々に焼却するが、好ましくは空気中で放冷するのがよく、さらには冷水中で急冷してもよい。

【0031】また、上記のマンガン原料およびリチウム原料、若しくはマンガン原料、金属又は遷移金属原料およびリチウム原料を均一に混合して加圧成形して成形体を作製し、この成形体を上記と同様の方法で焼成し、焼成後、冷却する方法でもよい。

【0032】上記の方法により製造されるリチウムマンガン複合酸化物は、X線回折によるリートベルト解析法による8aサイトに占めるリチウム含有率が90%以上で結晶中の欠陥が極めて少なく、且つリチウムマンガン複合酸化物の純度が90%以上と不純物の少ないものである。かかる化合物は、スピネル型を有する。

【0033】また、上記の方法により得られた本発明のリチウムマンガン複合酸化物は、リチウム二次電池正極活物質として有用である。

【0034】更に、本発明のリチウムマンガン複合酸化物を主成分として含有するリチウム二次電池正極活物質で導電性基板を被覆してリチウム二次電池用正極板を得

ることができ、また、その正極板を用いることによりリチウム二次電池を提供することができる。

【0035】次に、本発明に係るリチウム二次電池の基本的な構成の一例を示す。上記のようにして製造した本発明のリチウムマンガン複合化合物粉末を主成分として、黒鉛粉末、ポリフッ化ビニリデンなどを混合加工して正極剤（リチウム二次電池正極活物質）とし、これを有機溶媒に分散させて混練ペーストを調製する。該混練ペーストをアルミ箔などの導電性基板に塗布した後、乾燥し、加圧して適宜の形状に切断して正極板を得る。

#### 【0036】

【作用】従来、リチウム二次電池用正極活物質に用いられるマンガン酸リチウムの合成は難しく、その結果、得られるマンガン酸リチウムは8aサイトのリチウム含有率が小さく、リチウムの欠損が大きいことにより電池性能に悪影響を及ぼしていた。

【0037】本発明のリチウムマンガン複合化合物は、結晶中の欠陥が少ない極めて化学量論的な化合物である。かかる化合物中の結晶中の欠陥は、X線回折によりリートベルト解析法により確認できるが、それは結晶構造中の8aサイトに占めるリチウム含有率が90%以上、上記リチウムマンガン複合化合物の純度が90%以上であり、例えばリチウム二次電池の正極活物質として使用する場合、放電容量に優れ、およびサイクル特性に優れた高エネルギー密度を有するものである。

#### 【0038】

【実施例】以下に、本発明にかかる実施例を詳細に説明する。

##### 実施例1

電解合成二酸化マンガン8.69gと炭酸リチウム1.06gを粉碎混合し、アルミナるつぽに入れ、450℃まで100℃/時間で昇温し、その後8時間空気雰囲気下で焼成し、100℃/時間で室温まで冷却した。次に、得られたリチウムマンガン酸化物を粉碎した後、725℃で8時間焼成した。この時の昇温速度及び冷却速度は100℃/時間であった。この様にして得られたリチウムマンガン酸化物に更に炭酸リチウム0.53gを加えて粉碎混合し、前記と同様に450℃で8時間焼成し、冷却粉碎後再び725℃で8時間焼成を行った。更に、得られたリチウムマンガン酸化物に炭酸リチウム0.26gを加えて粉碎混合し、先程と同様に450℃で8時間焼成し、冷却粉碎後再び725℃で8時間焼成を行った。この様にして得られたリチウムマンガン複合化合物は $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の組成を有するものであった。このリチウムマンガン複合化合物の8aサイトのリチウム含有率及び純度、初期容量、サイクル特性を表1に示す。また、得られたリチウムマンガン複合化合物のX線回折の結果を図1に示す。

#### 【0039】実施例2

電解合成二酸化マンガン8.69gと炭酸リチウム1.8

5gを粉碎混合し、アルミナるつぽに入れ、450℃まで100℃/時間で昇温させ、その後12時間空気雰囲気下で焼成し、100℃/時間で室温まで冷却した。得られたリチウムマンガン酸化物を粉碎した後、再び725℃で12時間焼成した。この時の昇温速度及び冷却速度は100℃/時間であった。この様にして得られたリチウムマンガン酸化物に炭酸リチウム0.62gを加えて粉碎混合し、先程と同様に450℃で12時間焼成し、冷却粉碎後再び725℃で12時間焼成を行った。得られたリチウムマンガン複合化合物は $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の組成を有するものであった。この化合物の8aサイトのリチウム含有率及び純度、初期容量、サイクル特性を表1に示す。

#### 【0040】実施例3

炭酸マンガン11.50gと水酸化リチウム一水和物1.20gを粉碎混合し、アルミナるつぽに入れ、450℃まで100℃/時間で昇温し、その後8時間空気雰囲気下で焼成し、100℃/時間で室温まで冷却した。得られたリチウムマンガン酸化物を粉碎した後、再び725℃で8時間焼成した。この時の昇温速度及び冷却速度は100℃/時間であった。この様にして得られたリチウムマンガン酸化物に水酸化リチウム一水和物0.60gを加えて粉碎混合し、先程と同様に450℃で8時間焼成し、冷却粉碎後再び725℃で8時間焼成を行った。更に、得られたリチウムマンガン酸化物に水酸化リチウム一水和物0.30gを加えて粉碎混合し、先程と同様に450℃で8時間焼成し、冷却粉碎後再び725℃で8時間焼成を行った。得られたリチウムマンガン複合化合物は $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の組成を有するものであった。この化合物の8aサイトのリチウム含有率及び純度、初期容量、サイクル特性を表1に示す。

#### 【0041】実施例4

電解合成二酸化マンガン8.26gと水酸化アルミニウム3.90gと炭酸リチウム1.06gを粉碎混合し、アルミナるつぽに入れ、450℃まで100℃/時間で昇温し、その後8時間空気雰囲気下で焼成し、100℃/時間で室温まで冷却した。得られたリチウムマンガン複合化合物を粉碎した後、再び725℃で8時間焼成した。この時の昇温速度及び冷却速度は100℃/時間であった。この様にして得られたリチウムマンガン複合化合物に炭酸リチウム0.53gを加えて粉碎混合し、先程と同様に450℃で8時間焼成し、冷却粉碎後再び725℃で8時間焼成を行った。更に、得られたリチウムマンガン複合化合物に炭酸リチウム0.26gを加えて粉碎混合し、先程と同様に450℃で8時間焼成し、冷却粉碎後再び725℃で8時間焼成を行った。得られたリチウムマンガン複合化合物は $\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ の組成を有するものであった。この化合物の8aサイトのリチウム含有率及び純度、初期容量、サイクル特性を表1に示す。また、得られたリチウムマンガン複合化合物

物のX線回折の結果を図2に示す。

#### 【0042】実施例5

電解合成二酸化マンガン8.26gと水酸化コバルト4.65gと炭酸リチウム1.06gを粉碎混合し、アルミナるつぽに入れ、450℃まで100℃/時間で昇温し、その後8時間空気雰囲気下で焼成し、100℃/時間で室温まで冷却した。得られたリチウムマンガン複合酸化物を粉碎した後、再び725℃で8時間焼成した。この時の昇温速度及び冷却速度は100℃/時間であった。この様にして得られたリチウムマンガン複合酸化物に炭酸リチウム0.53gを加えて粉碎混合し、先程と同様に450℃で8時間焼成し、冷却粉碎後再び725℃で8時間焼成を行った。更に、得られたリチウムマンガン複合酸化物に炭酸リチウム0.26gを加えて粉碎混合し、先程と同様に450℃で8時間焼成し、冷却粉碎後再び725℃で8時間焼成を行った。得られたリチウムマンガン複合酸化物は $\text{LiMn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$ の組成を有するものであった。この化合物の8aサイトのリチウム含有率及び純度、初期容量、サイクル特性を表1に示す。また、得られたリチウムマンガン複合酸化物のX線回折の結果を図3に示す。

#### 【0043】実施例6

電解合成二酸化マンガン8.26gと水酸化ニッケル4.64gと炭酸リチウム1.06gを粉碎混合し、アルミナるつぽに入れ、450℃まで100℃/時間で昇温し、その後8時間空気雰囲気下で焼成し、100℃/時間で室温まで冷却した。得られたリチウムマンガン複合酸化物を粉碎した後、再び725℃で8時間焼成した。この時の昇温速度及び冷却速度は100℃/時間であった。この様にして得られたリチウムマンガン複合酸化物に炭酸リチウム0.53gを加えて粉碎混合し、先程と同様に450℃で8時間焼成し、冷却粉碎後再び725℃で8時間焼成を行った。更に、得られたリチウムマンガン複合酸化物に炭酸リチウム0.26gを加えて粉碎混合し、先程と同様に450℃で8時間焼成し、冷却粉碎後再び725℃で8時間焼成を行った。得られたリチウムマンガン複合酸化物は $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$ の組成を有するものであった。この化合物の8aサイトのリチウム含有率及び純度、初期容量、サイクル特性を表1に示す。

#### 【0044】実施例7

電解合成二酸化マンガン8.69gと炭酸リチウム0.62gを粉碎混合し、アルミナるつぽに入れ、450℃まで100℃/時間で昇温し、その後8時間空気雰囲気下で焼成し、100℃/時間で室温まで冷却した。得られたリチウムマンガン酸化物を粉碎した後、再び725℃で8時間焼成する。この時の昇温速度及び冷却速度は100℃/時間であった。この様にして得られたリチウムマンガン酸化物に炭酸リチウム0.62gを加えて粉碎混合し、先程と同様に450℃で8時間焼成し、冷却粉

碎後再び725℃で8時間焼成を行った。更に、得られたリチウムマンガン酸化物に炭酸リチウム0.62gを加えて粉碎混合し、先程と同様に450℃で8時間焼成し、冷却粉碎後再び725℃で8時間焼成を行った。得られたリチウムマンガン複合酸化物は $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の組成を有するものであった。この化合物の8aサイトのリチウム含有率及び純度、初期容量、サイクル特性を表1に示す。

#### 【0045】実施例8

実施例1の空気雰囲気下での焼成を、酸素雰囲気下で行った他は、実施例1と同様の操作にてリチウムマンガン複合酸化物を得た。この化合物の8aサイトのリチウム含有率及び純度、初期容量、サイクル特性を表1に示す。

【0046】①リチウム二次電池の作製：上記のように製造したリチウムマンガン複合酸化物70重量%、黒鉛粉末20重量%、ポリフッ化ビニリデン10重量%を混合して正極剤とし、これを2-メチルピロリドンに分散させて混練ペーストを調製した。該混練ペーストをアルミ箔に塗布したのち乾燥し、2トン/cm<sup>2</sup>の圧力によりプレスして2cm角に打ち抜いて正極板を得た。この正極板を用いて、セパレーター、負極、集電板、取り付け金具、外部端子、電解液等の各部材を使用してリチウム二次電池を製作した。このうち、負極は結晶化度の高いカーボンを用い、電解液にはジエチルカーボネートとエチレンカーボネートの1:1混合液1リットルに $\text{LiClO}_4$ 1molを溶解したものを使用した。

【0047】②リチウム二次電池の性能評価：作製したリチウム二次電池を作動させ、初期放電容量および容量保持率を測定して電池性能を評価した。その結果を、焼成条件、X線回折によるリートベルト解析法による8aサイトに占めるリチウム含有率、およびリチウムマンガン複合酸化物の純度と対比させて表1に示した。

#### 【0048】③評価方法

A. リートベルト解析法の手順は次の通りである。始めに化合物中のLi含有量をICP分析法により、また、該化合物中のMn含有量を下記のBにより測定した。次いで、Mnの価数を求めた後、下記のリートベルト解析法を行った。

- (1) 粉末X線回折パターンピークのピークを指数づけし、空間群を絞り込む；
- (2) 最小2乗法あるいはPawley法により格子定数を精密化する；
- (3) 結晶学的な知見及び化学組成等から大まかな原子配置を推定する；
- (4) (3)で構築した構造モデルに基づいて、粉末X線回折図形をシュミレートする；
- (5) リートベルト解析を行ない、8aサイトに占めるリチウム含有量を測定する。

【0049】B. リチウムマンガン複合酸化物の純度測



定

得られた試料を塩酸等の鉱酸に溶解させ、ロッセル塩を加えて、 $\text{NH}_3\text{--NH}_4\text{Cl}$ 緩衝液でpHを8に調整する。さらにアスコルビン酸を加え、エリオクローム・ブラックT(BT)指示薬で、EDTAにより滴定を行い全マンガン量を測定した。この値より、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ のを換算した。(BT指示薬による直接滴定「キレート滴定法、342～344頁、上野著、南江堂出版、昭和31年6月15日初版)

表1

		複合酸化物組成	純度 (%)	8aサイトの Li占有率 (%)	初期放電 容量 (mAh/g)	サイクル 特性 (%)
実施例	1	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	98	99.8	120	95
	2	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	98	99.5	120	93
	3	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	98	99.7	118	95
	4	$\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$	97	99.5	110	97
	5	$\text{LiMn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$	97	99.2	105	98
	6	$\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$	97	99.3	105	97
	7	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	98	99.2	115	93
	8	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	98	99.9	120	96

【0052】

【発明の効果】以上の通り、本発明によれば、8aサイトに占めるリチウム含有率が90%以上であり、かつリチウムマンガン複合酸化物が90%以上であるリチウムマンガン複合酸化物が得られ、例えば、リチウム二次電池の正極活物質として使用した場合、放電容量およびサイクル特性に優れる高エネルギー密度を与える二次電池用正極活物質を提供することができる。

【0053】また、本発明の製造方法に従えば、前記のリチウムマンガン複合酸化物を容易に工業的に生産することが可能となる。また、本発明のリチウム複合酸化物

【0050】C. 放電容量

放電容量は正極に対して $1\text{mA}/\text{cm}^2$ で4.3Vまで充電した後、3.0Vまで放電させる充放電を繰り返すことにより測定し、サイクル特性は前記の充放電を反復した結果から、下記の式により算出した。

【数1】サイクル特性(%)=(10サイクル目の放電容量/1サイクル目の放電容量) $\times 100$

【0051】

【表1】

を用いた正極板およびリチウム二次電池によれば、放電容量およびサイクル特性に優れる高エネルギー密度を与える二次電池を得ることができる。

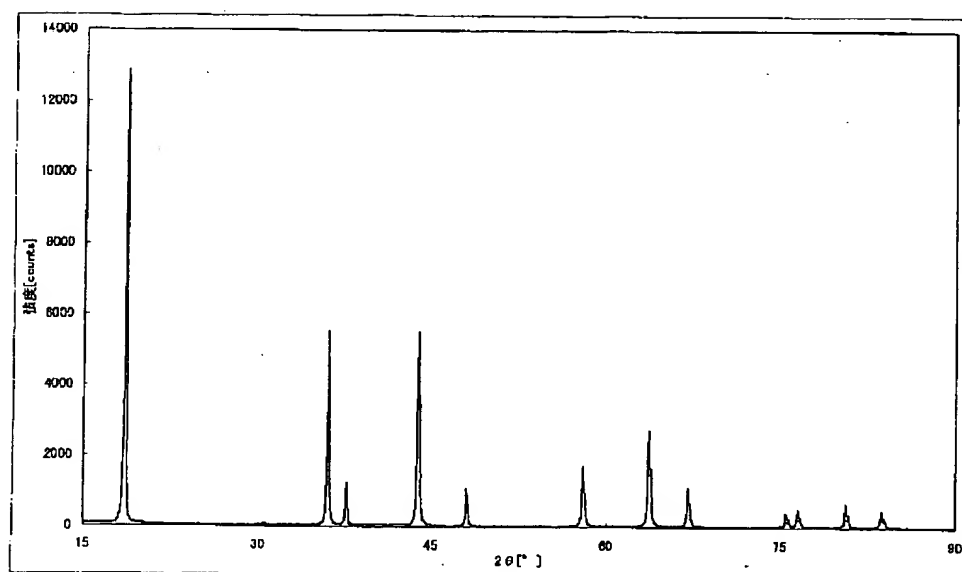
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られたリチウムマンガン複合酸化物のX線回折の結果を示す図である。

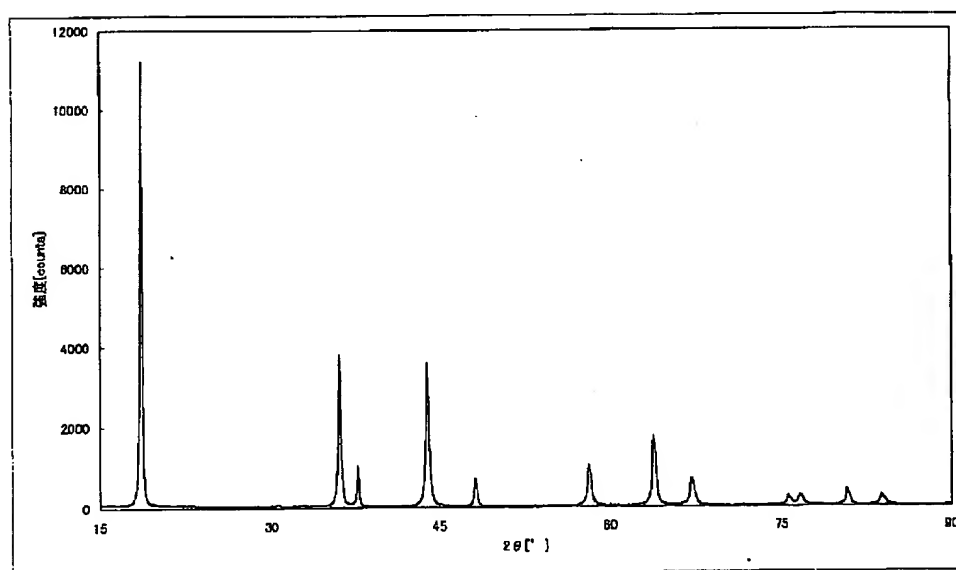
【図2】実施例4で得られたリチウムマンガン複合酸化物のX線回折の結果を示す図である。

【図3】実施例5で得られたリチウムマンガン複合酸化物のX線回折の結果を示す図である。

【図 1】



【図 2】



【図 3】

